

WEST[Generate Collection](#)[Print](#)**Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.**

1. Document ID: EP 854171 A1 US 6184296 B1 DE 19701489 A1 JP 10204225 A CA 2226804 A

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jul 22, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-379047

DERWENT-WEEK: 200109

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rubber mixture with low rolling resistance - contains rubber gel modified with sulphur compounds which react with C=C double bonds, rubber with C=C double bonds, and other fillers and additives as required

INVENTOR: EISELE, U; JESKE, W ; OBRECHT, W ; SCHOLL, T

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
BAYER AG	FARB

PRIORITY-DATA: 1997DE-1001489 (January 17, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 854171 A1	July 22, 1998	G	010	C08L021/00
<u>US 6184296 B1</u>	February 6, 2001		000	C08L047/00
DE 19701489 A1	July 23, 1998		000	C08L009/00
JP 10204225 A	August 4, 1998		009	C08L021/00
CA 2226804 A	July 17, 1998		000	C08L021/00

DESIGNATED-STATES: AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
EP 854171A1	January 3, 1998	1998EP-0100051	
US 6184296B1	January 14, 1998	1998US-0007337	
DE 19701489A1	January 17, 1997	1997DE-1001489	
JP 10204225A	January 16, 1998	1998JP-0020467	
CA 2226804A	January 14, 1998	1998CA-2226804	

INT-CL (IPC): B60 C 1/00; C08 C 19/20; C08 J 3/24; C08 L 7/00; C08 L 9/00; C08 L 15/00; C08 L 21/00; C08 L 47/00; C08 L 15/00; C08 L 21/00

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 854171A

BASIC-ABSTRACT:

Rubber mixtures containing (A) at least one rubber gel modified with sulphur compounds which are reactive towards C=C double bonds and (B) at least one rubber with C=C double bonds, plus other fillers and rubber additives etc. as required, in which the amount of (A) is 1-100 parts weight (pts. wt.) to 100 pts. wt. (B).

Preferably modified gel (A) has a swelling index of 1-15 in toluene and a particle size of 5-2000 nm, and is obtained by reacting 100 pts. wt. rubber gel with 0.05-20 pts. wt. sulphur compound (I).

USE - For the production of vulcanised rubber products and mouldings, especially tyre treads (claimed). Other applications include cable sheathing, tubing, conveyor belts, roller coatings, shoe soles, sealing rings etc.

ADVANTAGE - Specially modified rubber gels (A) act as fillers with a surprisingly high reinforcing effect, and are therefore more suitable for the production of tyres with a low rolling resistance than the original unmodified rubber gels.

ABSTRACTED-PUB-NO:

US 6184296B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Rubber mixtures containing (A) at least one rubber gel modified with sulphur compounds which are reactive towards C=C double bonds and (B) at least one rubber with C=C double bonds, plus other fillers and rubber additives etc. as required, in which the amount of (A) is 1-100 parts weight (pts. wt.) to 100 pts. wt. (B).

Preferably modified gel (A) has a swelling index of 1-15 in toluene and a particle size of 5-2000 nm, and is obtained by reacting 100 pts. wt. rubber gel with 0.05-20 pts. wt. sulphur compound (I).

USE - For the production of vulcanised rubber products and mouldings, especially tyre treads (claimed). Other applications include cable sheathing, tubing, conveyor belts, roller coatings, shoe soles, sealing rings etc.

ADVANTAGE - Specially modified rubber gels (A) act as fillers with a surprisingly high reinforcing effect, and are therefore more suitable for the production of tyres with a low rolling resistance than the original unmodified rubber gels.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RUBBER MIXTURE LOW ROLL RESISTANCE CONTAIN RUBBER GEL MODIFIED SULPHUR COMPOUND REACT DOUBLE BOND RUBBER DOUBLE BOND FILL ADDITIVE REQUIRE

DERWENT-CLASS: A18 A95 Q11

CPI-CODES: A03-B; A04-B02; A08-C04; A08-R01; A08-R08B;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; H0124*R ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999 M2073 ; S9999 S1025 S1014 ; H0000 ; S9999 S1434 ; S9999 S1661 ; P0328 ; P0339 Polymer Index [1.2] 018 ; R24073 D01 D02 D03 D12 D10 D51 D53 D59 D85 P0599 H0124 B5061 ; H0124*R ; S9999 S1661 ; S9999 S1434 Polymer Index [1.3] 018 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; H0022 H0011 ; H0124*R ; S9999 S1025 S1014 ; S9999 S1434 ; S9999 S1456*R ; S9999 S1661 ; P0328 ; P1741 ; P0351 ; P0362 Polymer Index [1.4] 018 ; ND01 ; ND04 ; B9999 B4988*R B4977 B4740 ; Q9999 Q9256*R Q9212 ; Q9999 Q7352 Q7330 ; Q9999 Q7374*R Q7330 ; Q9999 Q8731 Q8719 ; Q9999 Q7909 Q7885 ; Q9999 Q8991 ; Q9999 Q7114*R ; Q9999 Q9018 ; Q9999 Q7067 Q7056 ; B9999 B5367 B5276 ; K9745*R ; B9999 B4171 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B3907 B3838 B3747 ; B9999 B3792 B3747 ; B9999 B4024 B3963 B3930 B3838 B3747 Polymer Index [1.5] 018 ; R01725 D00 D09 S* 6A ; R00476 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F48 ; R01737 D00 F48 F60 K* 1A O* 6A S* ; A999 A157*R ; A999 A771 Polymer Index [1.6] 018 ; A999 A624*R A566 Polymer Index [1.7] 018 ; A999 A497 A486 ; A999 A500 A486 ; S9999 S1376 Polymer Index [1.8] 018 ; A999 A384 ; A999 A146 Polymer Index [1.9] 018 ; R00122 D01 D11 D10 D50 D93 F36 F35 ; A999 A340*R Polymer Index [2.1] 018 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; H0000 ; H0124*R ; S9999 S1025 S1014 ; S9999 S1456*R ; A999 A419 ; A999 A782 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999 M2073 ; P0328 ; P0339 Polymer Index [3.1] 018 ; R16377 D01 P0599 G3623 ; M9999 M2379*R ; A999 A624*R A566 ; A999 A782 Polymer Index [3.2] 018 ; Na 1A ; H0157

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-115162



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 854 171 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.07.1998 Patentblatt 1998/30

(51) Int. Cl.⁶: C08L 21/00, C08C 19/20
// (C08L21/00, 15:00)

(21) Anmeldenummer: 98100051.6

(22) Anmelddatum: 03.01.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.01.1997 DE 19701489

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Obrecht, Werner, Dr.
47447 Moers (DE)
- Scholl, Thomas, Dr.
51469 Bergisch Gladbach (DE)
- Eisele, Ulrich, Dr.
51375 Leverkusen (DE)
- Jeske, Winfried
51399 Burscheid (DE)

(54) Modifizierte Kautschukgele enthaltende Kautschukmischungen

(57) Die erfindungsgemäßen modifizierten Kautschukgele enthaltenden Kautschukmischungen aus mindestens einem mit gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktiven schwefelhaltigen Verbindungen modifiziertem Kautschukgel und mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk eignen sich bevorzugt zur Herstellung von Vulkanisaten die eine ungewöhnlich hohe verstärkende Wirkung in Kautschukvulkanisaten besitzen. Darüberhinaus besitzen die Vulkanisate eine ungewöhnlich geringe dynamische Dämpfung bei höheren Temperaturen. Sie eignen sich daher besonders gut zur Herstellung rollwiderstandssamer Kfz-Reifenlaufflächen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mischungen aus C=C-Doppelbindungen enthaltenden Kautschuken und mit vulkanisationsaktiven Chemikalien modifizierten Kautschukgelen sowie daraus hergestellte Vulkanisate. Die Vulkanisate zeigen eine ungewöhnlich hohe verstärkende Wirkung als Füllstoff in Kautschukvulkanisaten sowie eine ungewöhnlich geringe dynamische Dämpfung bei höheren Temperaturen und eignen sich daher besonders gut für die Herstellung rollwiderstandssarmer Kfz-Reifenlaufflächen.

Zur Reduktion des Rollwiderstands von Reifen sind in der Literatur eine Vielzahl von Maßnahmen beschrieben worden u.a. auch die Verwendung von Polychloroprengele (EP-A 405 216) und Polybutadiengelen (DE-A 42 20 563) in Reifenlaufflächen aus C=C-Doppelbindungen enthaltenden Kautschuken. Nachteilig bei der Verwendung beider Kautschukgele als Füllstoffe in Kautschukvulkanisaten ist ihre im Vergleich zu RuB relativ geringe verstärkende Wirkung. Die als Verarbeitungshilfsmittel beschriebenen schwefelvernetzten Kautschukgele der GB-PS 1 078 400 zeigen keine verstärkenden Eigenschaften und sind daher als Füllstoffsatz in Reifenlaufflächen ungeeignet.

Es wurde jetzt gefunden, daß spezielle nachträglich chemisch modifizierte Kautschukgele in Vulkanisaten aus C=C-doppelbindungshaltigen Kautschuken eine überraschend hohe Verstärkerwirkung als Füllstoff besitzen und daher zum Beispiel zur Herstellung rollwiderstandssarmer Reifen besser geeignet sind als die ursprünglichen unmodifizierten Kautschukgele.

Gegenstand der Erfindung sind daher Mischungen aus mindestens einem mit gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktiven schwefelhaltigen Verbindungen (vulkanisationsaktiven Chemikalien) modifiziertem Kautschukgel (A) und mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk (B), wobei der Anteil an modifiziertem Kautschukgel 1 bis 100 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile C=C-doppelbindungshaltigem Kautschuk beträgt, sowie gegebenenfalls weiteren Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln.

Unter Kautschukgelen werden Mikrogele (A) verstanden, hergestellt durch Vernetzung von

25	BR -	Polybutadien
	ABR -	Butadien/Acrylsäure-C ₁₋₄ -alkylester-Copolymere
	IR -	Polysisopren
	NR -	Naturkautschuk
	SBR -	Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%
30	XSBR -	Styrol/Butadien-Copolymerisate und Propfpolymerisate mit weiteren ungesättigten polaren Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methoxymethyl-methacrylsäureamid, N-Acetoxymethyl-methacrylsäuresmid, Acrylnitril, Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Styrolgehalten von 2 bis 50 Gew.-% und Gehalten an einpolymerisierten polaren Monomeren von 1 bis 20 Gew.-%,
35	IIR -	Isobutylens/Isopren-Copolymerisate mit Isoprengehalten von 0,5 bis 10 Gew.-%
	BRIIR -	bromierte Isobutylens/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1 bis 10 Gew.-%
	CIIIR -	chlorierte Isobutylens/Isopren-Copolymerisate mit Chlorgehalten von 0,1 bis 10 Gew.-%
	NBR -	Butadien/Acrylonitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%
	HNBR -	teilhydrierter NBR-Kautschuk, in dem bis zu 98,5 % der Doppelbindungen hydriert sind
40	EPDM -	Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate

oder Mischungen davon.

Die mit vulkanisationsaktiven Chemikalien oberflächenmodifizierten Kautschukgele besitzen Teilchendurchmesser von 5 bis 1000 nm, bevorzugt 20 bis 600 nm (DVN-Wert nach DIN 53 206) und Quellungsindizes (Q_i) in Toluol von 1 bis

45 15, vorzugsweise 1 bis 10. Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht des lösungsmittelhaltigen Gels (nach Zentrifugation mit 20.000 Upm) und dem Gewicht des trockenen Gels berechnet:

$$Q_i = \frac{\text{Nachgewicht des Gels}}{\text{Trockengewicht des Gels}}$$

50 Zur Ermittlung des Quellungsindex läßt man z.B. 250mg Gel in 25ml Toluol 24 Stunden unter Schütteln quellen. Das Gel wird abzentrifugiert und gewogen und anschließend bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

Die Herstellung der unvernetzten Kautschuk-Ausgangsprodukte erfolgt bevorzugt durch Emulsionspolymerisation. Siehe hierzu z.B. I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989, Seite 88 bis 55 92.

Die Vernetzung zu Kautschukgelen erfolgt im Latexzustand und kann einerseits während der Polymerisation durch Fortführung der Polymerisation bis zu hohen Umsätzen oder im Monomerzulaufverfahren durch Polymerisation bei hohen internen Umsätzen erfolgen oder im Anschluß an die Polymerisation durch Nachvernetzung oder auch durch die

Kombination beider Prozesse durchgeführt werden. Auch die Herstellung durch Polymerisation in Abwesenheit von Reglern ist möglich.

Die Vernetzung des Kautschuks kann auch durch Copolymerisation mit vernetzend wirkenden multifunktionellen Verbindungen erreicht werden. Bevorzugte multifunktionelle Comonomere sind Verbindungen mit mindestens zwei,

5 vorzugsweise 2 bis 4, copolymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, wie Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Diallylphtalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 1,2-Polybutadien, N,N'-m-Phenylenmaleimid und/oder Triallyltrimellitat. Darüber hinaus kommen in Betracht: die Acrylate und Methacrylate von mehrwertigen, vorzugsweise 2 bis 4-wertigen, C₂ bis C₁₀-Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Butandiol, Hexandiol, Polyethylenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethyleneinheiten, Neopentylglykol, Bisphenol-A, Glycerin,

10 Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und ungesättigte Polyester aus aliphatischen Di- und Polyolen sowie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.

Die Vernetzung der Kautschuke zu Kautschukgelen kann auch in Latexform durch Nachvernetzung mit vernetzend wirkenden Chemikalien erfolgen. Geeignete vernetzend wirkende Chemikalien sind beispielsweise organische Peroxide, z.B. Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Bis-(t-butyl-peroxy-isopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 2,5-Dimethylhexin-3,2,5-dihydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, t-Butylperbenzoat, sowie organische Azoverbindungen, wie Azo-bis-isobutyronitril und Azo-bis-cyclohexannitril, sowie Di- und Polymercaptoverbindungen, wie Dimercaptoethan, 1,6-Dimercaptohexan, 1,3,5-Trimercaptotriazin, und Mercapto-terminierte Polysulfidkautschuke, wie Mercapto-terminierte Umsetzungsprodukte von Bis-chlorethyformal mit Natriumpolysulfid. Die optimale Temperatur zur Durchführung der Nachvernetzung ist naturgemäß von der Reaktivität des Vernetzers abhängig und kann bei Temperaturen von Raumtemperatur bis ca. 170°C gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 14/2 Seite 848. Besonders bevorzugte Vernetzungsmittel sind Peroxide.

Vor, während oder nach der Nachvernetzung in Latexform kann gegebenenfalls auch eine Teilchenvergrößerung durch Agglomeration durchgeführt werden.

25 Auch Kautschuke, die in organischen Lösungsmitteln hergestellt wurden können als Ausgangsprodukte zur Herstellung der Kautschukgelen dienen. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Lösung des Kautschuks gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines Emulgators in Wasser zu emulgieren und die so erhaltene Emulsion vor oder nach der Entfernung des organischen Lösungsmittels mit geeigneten Vernetzern nachträglich zu vernetzen. Als Vernetzer eignen sich die zuvor genannten Vernetzer.

30 Unter dem Begriff „Modifizierung mit vulkanisationsaktiven Chemikalien“ wird die chemische Umsetzung der bereits vernetzten Kautschukteilchen mit gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktiven schwefelhaltigen Chemikalien verstanden.

35 Dies sind insbesondere solche Verbindungen, mit deren Hilfe schwefelhaltige reaktive Gruppen, wie z.B. Mercapto-, Dithiocarbamat-, Polysulfid-, Xanthogenat-, Thiobenzthiazol- und/oder Dithiophosphorsäuregruppen, an den Kautschukgelteilchen chemisch gebunden werden können.

Besonders bevorzugte Modifizierungsreaktionen sind die Umsetzung der bereits vernetzten Kautschukteilchen mit:

40 elementarem Schwefel, Schwefelwasserstoff und/oder Alkylpolymercaptanen, wie 1,2-Dimercaptoethan oder 1,6-Dimercaptohexan,
des Weiteren mit Dialkyl- und Dialkylaryldithiocarbamaten, wie den Alkalisanzen von Dimethyldithiocarbamat und/oder Dibenzylidithiocarbamat, ferner mit Alkyl- und Arylxanthogenaten, wie Kaliummethyloxanthogenat und N-isopropylxanthogenat, sowie die Umsetzung mit den Alkali- oder Erdalkalisanzen der Dibutylidithiophosphorsäure und Dioctyldithiophosphorsäure. Die genannten Reaktionen können vorteilhafterweise auch in Gegenwart von Schwefel durchgeführt werden, wobei der Schwefel unter Bildung polysulfidischer Bindungen mit eingebaut wird. Zur Addition dieser Verbindungen können Radikalstarter, wie anorganische und organische Peroxide und/oder Azoinitiatoren, zugesetzt werden.

50 Die Modifizierungsreaktionen können bei Temperaturen von 0 bis 180°C, bevorzugt 20 bis 95°C, gegebenenfalls unter Druck von 1 bis 30 bar, durchgeführt werden. Die Modifizierungen können an den Kautschukgelen in Substanz oder in Form ihrer Dispersionen vorgenommen werden, wobei im letzteren Fall inerte, organische Lösungsmittel oder auch Wasser als Reaktionsmedium verwendet werden können. Besonders bevorzugt wird die Modifizierung in wässriger Dispersion des vernetzten Kautschuks durchgeführt.

55 Die Menge des eingesetzten Modifizierungsmittels richtet sich nach dessen Wirksamkeit und der im Einzelfall gestellten Anforderung und liegt im Bereich von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf gesamte Menge an eingesetztes Kautschukgel. Besonders bevorzugt sind 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf gesamte Menge an Kautschukgel.

Bevorzogene Kautschuke (B) enthalten Doppelbindungen entsprechend Iodzahlen von mindestens 2, vorzugsweise 5 bis 470. Die Bestimmung der Iodzahlen erfolgt im allgemeinen durch Addition von Iodchlorid in Essigsäure nach Wijs,

DIN 53 241, Teil 1. Die Iodzahl definiert die Iodmenge in Gramm, die von 100 g Substanz chemisch gebunden wird.

Die Kautschuke (B) besitzen in der Regel Mooney-Viskositäten ML 1+4/100°C (DIN 53 523) von 10 bis 150, vorzugsweise 20 bis 120.

Bevorzugte Kautschuke (B) sind neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, New York 1989, oder auch in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Vol. A 23, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1993, beschrieben. Sie umfassen u.a.

- BR - Polybutadien
- 10 ABR - Butadien/Acrysäure-C₁₋₄-alkylester-Copolymere
- IR - Polyisopren
- SBR - Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%
- XSBR - Styrol/Butadien-Copolymerisate und Ppropfpolymerisate mit Acrysäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Styrolgehalten von 2 bis 50 Gew.-% und Gehalten an 15 einpolymerisierten polaren Monomeren von 1 bis 30 Gew.-%,
- IIR - Isobutylen/Isopren-Copolymerisate
- NBR - Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%
- HNBR - teilhydrierter NBR-Kautschuk, in dem bis zu 98,5% der Doppelbindungen hydriert sind
- EPDM - Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate,

20 sowie Mischungen dieser Kautschuke.

Für die Herstellung von insbesondere Kfz-Reifen sind vor allem Naturkautschuk, Emulsions-SBR- sowie Lösungs-SBR-Kautschuk mit einer Glastemperatur oberhalb von -50°C, die gegebenenfalls mit Silylethern oder anderen funktionellen Gruppen modifiziert sein können, wie z.B. in der EP-A 447 066 beschrieben, daneben Polybutadienkautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt, der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wird, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von 0 bis 75 % und deren Mischungen von Interesse.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aus dem Styrol/Butadien-Kautschukgel (A) und den doppelbindungshaltigen Kautschuken (B) können zusätzlich weitere Füllstoffe enthalten.

Besonders geeignete Füllstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen und Vulkanisate 30 sind

- Ruße. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, IISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.
- 35 - hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m²/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 5 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Tioxiden, vorliegen.
- 40 - Synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikate wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm.
- Natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren.
- 45 - Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid.
- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat.
- Metallsulfate, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat.
- 50 - Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid.
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln.
- 55 - Kautschukgele auf Basis Polychloropren und/oder Polybutadien mit Teilchengrößen von 5 bis 1000 nm.

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 10 bis 100 Gew.-Teile modifiziertes Kautschukgel (A), gegebenenfalls zusammen mit

0,1 bis 100 Gew.-Teilen Ruß und/oder 0,1 bis 100 Gew.-Teilen helle Füllstoffe, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile doppelbindungshaltigem Kautschuk (B), zur Herstellung der Mischungen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsmittel enthalten wie Vernetzer, Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärme-stabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metallocide sowie Füllstoffaktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol, Bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid, die der Gummiindustrie bekannt sind.

Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen die sich u.a. nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Mengen an Kautschuk (B).

Als übliche Vernetzer können Schwefel, Schwefelspender oder Peroxide eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, -sulfenamide, Guanidine, Thiorame, Dithiocarbamate, Thiocarbonstoffsäure und Thiocarbonate. Die Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel oder Peroxide werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf gesamte Menge an Kautschuk (B) eingesetzt.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100 bis 200°C, bevorzugt 130 bis 180°C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aus modifiziertem Kautschukgel (A) und den C=C-doppelbindungshaltigen Kautschuken (B) können auf verschiedene Weise hergestellt werden: zum einen ist selbstverständlich möglich, die festen Einzelkomponenten zu mischen. Dafür geeignete Aggregate sind beispielsweise Walzen, Innenmixer oder Mischextruder. Aber auch das Mischen durch Vereinigen der Latices der unvernetzten Kautschuke ist möglich. Die Isolierung der so hergestellten erfindungsgemäßen Mischungen kann, wie üblich, durch Eindampfen, Austallen oder Gefrierkoagulation (vgl. US-PS 2.187.146) erfolgen. Durch Einmischen von Füllstoffen in die Latexmischungen und anschließende Aufarbeitung können die erfindungsgemäßen Mischungen direkt als Kautschuk-/Füllstoff-Formulierung erhalten werden.

Die weitere Abmischung der Kautschukmischungen aus dem modifizierten Kautschukgel (A) und den doppelbindungshaltigen Kautschuken (B) mit zusätzlichen Füllstoffen sowie gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln kann in üblichen Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmixern und Mischextrudern, durchgeführt werden. Bevorzugte Mischtemperaturen liegen bei 50 bis 180°C.

Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, z.B. für die Herstellung von Kabelmanteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, insbesondere Reifenlaufflächen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

Beispiele

35 Beispiel 1

(a) Vernetzung des BR-Kautschuks in Latexform

3071,7 g eines BR-Latex (GB 1/5) mit einer Teilchengröße von 87 nm (DVN) und einem Feststoffgehalt von 29,3

40 Gew.-% wurden in einem Autoklaven bei 60°C mit 13,5 g Dicumylperoxid (1,5 Gew.-% bezogen auf Festkautschuk) versetzt. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre 2 Stunden bei 60°C dann auf 150°C aufgeheizt und 45 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde durch ein Monodurkuch (Porenweite 0,2 mm) filtriert. Der vernetzte Kautschuklatex hatte einen Feststoffgehalt von 29,3 Gew.-% der Quellungsindex betrug 4. Teilchendurchmesser: 85 nm.

45 (b) Modifizierung des vernetzten Kautschuklatex mit Schwefel und Natriumisopropylxanthogenat

3069 g des Latex gemäß Beispiel 1(a) wurden zusammen mit 34,4 g einer Schwefeldispersion mit einem Schwefelgehalt von 51 Gew.-% die neben Schwefel 0,9 Gew.-% Dispergiermittel, 0,08 Gew.-% ZnO und 0,1 Gew.-% MgO enthielt, sowie 450 g Wasser vorgelegt. In diese Mischung wurde innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 13,14 g Na-isopropylxanthogenat in 657 g Wasser eingetropft und 5 Stunden auf 95°C erhitzt. Anschließend wurde bei 50°C eine Lösung von 4,5 g K₂S₂O₈ in 450 g Wasser zugetropft. Man ließ 30 Minuten bei 50°C nachröhren und erhielt 4678 g eines Latex von oberflächenmodifiziertem, vernetztem Kautschuk mit einem Feststoffgehalt von 21 %. Teilchendurchmesser: 85 nm (DVN). Der Modifizierungsgrad betrug 3 Gew.-% (bezogen auf Feststoff).

55 (c) Mischung des vernetzten, oberflächenmodifizierten BR-Kautschuks mit unvernetztem Naturkautschuk

7,143 kg des so behandelten Kautschuklatex wurden anschließend in eine Mischung aus 5 kg Naturkautschukda-

tex mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-%, 300 g einer 5 %igen wäßrigen Harzseifenlösung (Dresinate 731, Hersteller Hercules) und 150 g einer 10 %igen wäßrigen Dispersion des Alterungsschutzmittels Vulkanox 4020 (Hersteller Bayer AG) eingerührt.

Die erhaltene Latexitischung enthielt vernetzten Kautschuk und Naturkautschuk im Gewichtsverhältnis 1:1.

5

(d) Koagulation des Latex

Zur Fällung von 3 kg Kautschukmischung wurden 12,593 kg der im Verfahrensschritt (c) gewonnenen Latexitischung bei 65°C in eine Lösung von 225 g NaCl, 40,8 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$, 4,5 g Gelatine in 30 l Wasser eingerührt, 10 wobei der pH-Wert durch Zugabe von 10 %iger H_2SO_4 bei 4 gehalten wurde. Das Produkt wurde gründlich mit Wasser gewaschen und 2 Tage bei 70°C im Vakuum getrocknet.

Man erhielt 3 kg eines Masterbatchs bestehend aus 50 Gew.-% vernetzten, modifizierten BR-Kautschukteilchen und 50 Gew.-% Naturkautschuk.

15 Beispiel 2

(a) Latex aus vernetztem Polybutadienkautschuk, hergestellt gemäß Beispiel 1(a)

20

(b) Modifizierung des vernetzten BR-Kautschuklatex mit Schwefel und Natriumdibenzylthiocarbamat

25

3.068 g des Latex gemäß Beispiel 1(a) wurden zusammen mit 34,4 g einer Schwefeldispersion mit einem Schwefelgehalt von 51 Gew.-%, die neben Schwefel 0,9 Gew.-% Dispergiermittel, 0,08 Gew.-% ZnO und 0,1 Gew.-% MgO enthielt, und 27 g Emulgator Mersolat K 30 (Bayer AG) sowie 300 g Wasser vorgelegt. In diese Mischung wurde innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 49,1 g Na-Dibenzylthiocarbamat in 393 g Wasser eingetropft und 5 Stunden auf 95°C erhitzt. Anschließend wurde bei 50°C eine Lösung von 9 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 1.000 g Wasser zugetropft. Man ließ 30 Minuten bei 50°C nachröhren und erhielt 4.881 g eines Latex von modifiziertem, vernetztem Kautschuk mit einem Feststoffgehalt von 21 Gew.-%. Der Teilchendurchmesser betrug 85 nm (DVN). Modifizierungsgrad: 7 Gew.-% (bezogen auf Feststoff)

30

(c) Mischung des vernetzten, modifizierten BR-Kautschuks mit unvernetztem Naturkautschuk

Die Mischung wurde gemäß Beispiel 1(c) ausgeführt, wobei anstelle des modifizierten Latex 1(b) die gleiche Menge des entsprechenden Latex aus Beispiel 2(b) eingesetzt wurde.

35

(d) Koagulation des Latex

Die Koagulation wurde gemäß Beispiel 1(d) ausgeführt, wobei anstelle des Latex 1(c) die gleiche Menge des entsprechenden Latex aus Beispiel 2(c) eingesetzt wurde.

40

Man erhielt 3 kg eines Masterbatchs bestehend aus 50 Gew.-% vernetzten, modifizierten BR-Kautschukteilchen und 50 Gew.-% Naturkautschuk.

Beispiel 3

(a) Vernetzung des SBR-Kautschuks in Latexform

45

Nach dem Verfahren von Beispiel 1(a) wurde ein Styrol/Butadien-Kautschuklatex (Baystal T 730/2) mit einem Feststoffgehalt von 30,2 Gew.-% einer Teilchengröße von ca. 400 nm (DVN) und einem Gehalt an einpolymerisiertem Styrol von 24 Gew.-% mit 1,5 Gew.-% Dicumylperoxid, bezogen auf Feststoffgehalt, vernetzt. Nach der Filtration durch ein Filtertuch erhielt man einen Latex aus vernetztem Kautschuk mit einem Feststoffgehalt von 30,18 Gew.-%. Der Teilchendurchmesser betrug 400 nm.

(b) Modifizierung des vernetzten SBR-Kautschuklatex mit Schwefel und Natriumisopropylxanthogenat

55

2.982 g des Latex gemäß Beispiel 3(a) wurden zusammen mit 34,4 g einer Schwefeldispersion mit einem Schwefelgehalt von 51 Gew.-%, die neben Schwefel 0,9 Gew.-% Dispergiermittel, 0,08 Gew.-% ZnO und 0,1 Gew.-% MgO enthielt, und 500 g Wasser vorgelegt. In diese Mischung wurde innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 13,14 g Na-isopropylxanthogenat in 644 g Wasser eingetropft und 5 Stunden auf 95°C erhitzt. Anschließend wurde bei 50°C eine Lösung von 4,5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 500 g Wasser zugetropft. Man ließ 30 Minuten bei 50°C nachröhren und erhielt 4.678 g

eines Latex von modifiziertem, vernetztem SBR-Kautschuk mit einem Feststoffgehalt von 21 Gew.-%. Der Teilchendurchmesser betrug ca. 450 nm (DVN) und der Quellungsindex 5. Modifizierungsgrad: 3 Gew.-% (bezogen auf Feststoff).

5 (c) Mischung des vernetzten, modifizierten SBR-Kautschuks mit unvernetztem Naturkautschuk

Die Mischung wurde gemäß Beispiel 1(c) ausgeführt, wobei anstelle des modifizierten Latex 1(b) die gleiche Menge des entsprechenden Latex aus Beispiel 3(b) eingesetzt wurde.

10 (d) Koagulation des Latex

Die Koagulation wurde gemäß Beispiel 1(d) ausgeführt, wobei anstelle des Latex 1(c) die gleiche Menge des entsprechenden Latex aus Beispiel 3(c) eingesetzt wurde.

15 Man erhielt 3 kg eines Masterbatchs bestehend aus 50 Gew.-% vernetzten, modifizierten SBR-Kautschukteilchen und 50 Gew.% Naturkautschuk.

Beispiel 4

Die folgenden Mischungen wurden in einem Innenmischer bei 130°C hergestellt. Zum Schluß wurden Schwefel und Beschleuniger auf der Walze bei 50°C zugegeben. Die Mengenangaben beziehen sich auf Gewichtsteile.

		A	B	C	Vergleich
25	BR/NR-Masterbatch (50:50 Gew.-Teile) aus Bsp. 1d	150	-	-	-
	BR/NR-Masterbatch (50:50 Gew.-Teile) aus Bsp. 2d	-	150	-	-
30	SBR/NR-Masterbatch (50:50 Gew.-Teile) aus Bsp. 3d	-	-	150	-
	BR/NR-Masterbatch (50:50 Gew.-Teile) gemäß Bsp. 1	-	-	-	150
	jedoch ohne Modifizierungsreaktion (Schritt 1b)				
35	Naturkautschuk TSR5 Defo 700	25	25	25	25
	Weichmacher Renopal 450	3	3	3	3
	Ozonschutzwachs Antilux L (Rheinchemie)	1,5	1,5	1,5	1,5
40	Stearinsäure	3	3	3	3
	Zinkoxid	3	3	3	3
	Antioxidans Vulkanox 4010 NA (Bayer AG)	1	1	1	1
	Schwefel	1,6	1,6	1,6	1,6
45	N-tert.-Butyl-mercaptopbenzthiazolsulfenamid Vulkacit NZ (Bayer AG)	1	1	1	1
	Vulkanisationszeit bei 160°C in Minuten	15	15	15	15
	Zugfestigkeit (Mpa)	23,2	22,8	18,5	23,5
50	Bruchdehnung (%)	515	550	460	620
	Spannungswert bei 100 % Dehnung (Mpa)	2,6	2,2	2,3	1,7
	Spannungswert bei 300% Dehnung (Mpa)	12,4	10,3	11,7	8,8
55	Härte bei 23°C (Shore A)	66	63	59	61
	Rückprallelastizität bei 23°C (%)	42	41	54	40
	Rückprallelastizität bei 70°C (%)	62	61	71	56

Aus den Prüfergebnissen wird ersichtlich, daß die erfundungsgemäßige Oberflächenbehandlung der Kautschukgele zu einer erheblichen Wirkungssteigerung geführt hat. So wird der Spannungswert bei 100 bis 300 % Dehnung deutlich

angehoben und die Rückprallelastizität bei 70°C, die erfahrungsgemäß mit einem niedrigeren Rollwiderstand einhergeht, erhöht.

Beispiel 5

5

(a) Vernetzung des SBR-Kautschuks in Latexform

Analog dem Verfahren von Beispiel 1(a) wird ein Styrol/Butadien-Latex mit 24,8 Gew.-% einpolymerisiertem Styrol bezogen auf Feststoff, einer Teilchengröße von 110 nm (DVN) und einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% mit 1,5 Gew.-%

10 Dicumylperoxid bezogen auf Polymer vernetzt. Es wurde ein Kautschuklatex mit einem Feststoffgehalt von 30,1 Gew.-% erhalten. Das Kautschukgel besaß einen Quellungsindex von 12,1.

(b) Modifizierung des vernetzten SBR-Kautschuklatex mit 1,6-hexandithiol

15 2.990 g des Latex gemäß Beispiel 5(a) wurden zusammen mit 27 g Emulgator Mersolat K 30 (Bayer AG), 20,02 g 1,6-Hexandithiol und 1000 g Wasser vorgelegt. In diese Mischung wurde innerhalb von 3 Stunden bei 30°C eine Lösung von 18 g Kaliumperoxodisulfat in 770 g Wasser eingetropft und 1 Stunde auf 70°C erhitzt. Man erhielt 4.825 g eines Latex von modifiziertem, vernetztem SBR-Kautschuk mit einem Feststoffgehalt von 20,5 Gew.-%. Der Teilchendurchmesser betrug ca. 121 nm (DVN) und der Quellungsindex 5. Modifizierungsgrad: 2,2 Gew.-% (bezogen auf Feststoff).

(c) Mischung des vernetzten, modifizierten SBR-Kautschuks mit unvernetztem Naturkautschuk

25 Die Mischung wurde gemäß Beispiel 1(c) ausgeführt, wobei anstelle des modifizierten Latex 1(b) die gleiche Menge des entsprechenden Latex aus Beispiel 5(b) eingesetzt wurde.

(d) Koagulation des Latex

30 Die Koagulation wurde gemäß Beispiel 1(d) ausgeführt wobei anstelle des Latex 1(c) der entsprechende Latex aus Beispiel 5(c) eingesetzt wurde.

Man erhielt 3 kg eines Masterbatchs bestehend aus 50 Gew.-% vernetzten, modifizierten SBR-Kautschukteilchen und 50 Gew.-% Naturkautschuk.

Beispiel 6

35

Die folgenden Mischungen wurden in einem Innenmischer bei 130°C hergestellt. Zum Schluß wurden Schwefel und Beschleuniger auf der Walze bei 50°C zugegeben. Die Mengenangaben beziehen sich auf Gewichtsteile.

40

45

50

55

		A	Vergleich
5	SBR/NR-Masterbatch (50:50 Gew.-Teile) aus Bsp. 5d	150	-
	SBR/NR-Masterbatch (50:50 Gew.-Teile) aus Bsp. 5	-	150
	jedoch ohne Modifizierungsreaktion (Schritt 5b)		
10	Naturkautschuk (TSR5 Defo 700	25	25
	Weichmacher Renopal 450	3	3
	Ozonschutzwachs Antilux L (Rheinchemie)	1,5	1,5
15	Stearinsäure	3	3
	Zinkoxid	3	3
	Antioxidans Vulkanox 4010 NA (Bayer AG)	1	1
	Schwefel	1,6	1,6
20	N-tert.-Butyl-mercaptobenzthiazolsulfenamid Vulkacit NZ (Bayer AG)	1	1
	Vulkanisationszeit bei 160°C in Minuten	15	15
	Zugfestigkeit (Mpa)	23,8	21,1
25	Bruchdehnung (%)	565	585
	Spannungswert bei 100 % Dehnung (Mpa)	2,5	2
	Spannungswert bei 300 % Dehnung (Mpa)	9,7	8,6
	Härte bei 23°C (Shore A)	72	63
30	Rückprallelastizität bei 23°C (%)	36	35
	Rückprallelastizität bei 70°C (%)	48	52

Patentansprüche

35 1. Kautschukmischungen aus mindestens einem mit gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktiven schwefelhaltigen Verbindungen modifiziertem Kautschukgel (A) und mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk (B), wobei der Anteil an modifiziertem Kautschukgel 1 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile C=C-doppelbindungshaltigem Kautschuk, beträgt, sowie gegebenenfalls weiteren Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln.

40 2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kautschukgel aus der Umsetzung von 0,05 bis 20 Gew.-Teilen einer gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktiven, schwefelhaltigen Verbindung mit 100 Gew.-Teilen Kautschukgel erhalten wurde.

45 3. Mischungen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Kautschukgel (A) einen Quellungsindex in Toluol von 1 bis 15 besitzt.

4. Mischungen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Kautschukgel (A) eine Teilchengröße von 5 bis 2.000 nm aufweist.

50 5. Verwendung der Kautschukmischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten.

6. Verwendung der Kautschukmischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Reifenlaufflächen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 10 0051

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE															
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)												
X	EP 0 533 015 A (BAYER AG) * Seite 4, Zeile 6 – Zeile 8; Ansprüche 1,5; Beispiele * * Seite 5, Zeile 8 – Zeile 18 *	1,5,6	C08L21/00 C08C19/20 //(C08L21/00, 15:00)												
D, A	DE 42 20 563 A (BAYER AG) * Ansprüche *	1,3-6													
<table border="1"> <tr> <td>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)</td> </tr> <tr> <td>C08L C08C</td> </tr> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)	C08L C08C										
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)															
C08L C08C															
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenort DEN HAAG</td> <td>Abschlußdatum der Recherche 29.April 1998</td> <td>Prüfer Van Humbeeck, F</td> </tr> <tr> <td colspan="3">KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur </td> </tr> <tr> <td colspan="3"> T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument </td> </tr> </table>				Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 29.April 1998	Prüfer Van Humbeeck, F	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 29.April 1998	Prüfer Van Humbeeck, F													
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE															
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur															
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument															